

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-076717

(43)Date of publication of application : 11.03.2004

(51)Int.Cl.

F01N 3/02
B01D 39/00
B01D 39/20
B01D 53/94
B01J 23/42
B01J 35/04
B01J 37/00
// B01D 46/42

(21)Application number : 2002-342084

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 26.11.2002

(72)Inventor : MIZUNO TATSUJI
OGURA YOSHITSUGU
INUZUKA SATOKO

(30)Priority

Priority number : 2002175861 Priority date : 17.06.2002 Priority country : JP

(54) EXHAUST GAS PURIFICATION FILTER, EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST, AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract :

PROBLEM TO BE SOLVED: To satisfy both of a low pressure loss and a high PM capturing ratio in a diesel engine.

SOLUTION: The surface pores to be opened to the surface of a filter bulkhead are formed so that the total opening area of surface pores having pore diameters of 40 μ m or less is 50% or more of the total opening area of all the surface pores. The distribution of surface pores in the filter bulkhead can be optimized to enhance the capturing ratio of PM while suppressing the rise of exhaust pressure loss.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-76717

(P2004-76717A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
FO1N 3/02	FO1N 3/02 3O1C	3G090
BO1D 39/00	FO1N 3/02 321A	4D019
BO1D 39/20	BO1D 39/00 B	4D048
BO1D 53/94	BO1D 39/20 D	4D058
BO1J 23/42	BO1J 23/42 A	4G069
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-342084 (P2002-342084)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成14年11月26日 (2002.11.26)		トヨタ自動車株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-175861 (P2002-175861)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(32) 優先日	平成14年6月17日 (2002.6.17)	(74) 代理人	100081776
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	水野 達司
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	小倉 義次
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	犬塚 郷子
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		Fターム (参考)	3G090 AA03
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化フィルタと排ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低い圧損と高いPM捕集率を両立させる。

【解決手段】 フィルタ隔壁の表面に開口する表面空孔のうち、孔径が40 μ m以下の表面空孔の合計開口面積が全表面空孔の合計開口面積の50%以上を占めるようにする。フィルタ隔壁の表面空孔の分布が最適となり、排気圧損の上昇を抑制しつつPMの捕集率を高めることが可能となる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、該流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、該流入側セルと該流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、よりなる排ガス浄化フィルタであって、

該フィルタ隔壁の細孔が表面に開口した表面空孔のうち、孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔の合計開口面積が全表面空孔の合計開口面積の 50% 以上を占めることを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

【請求項 2】

前記フィルタ隔壁の内部細孔のうち、孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の内部細孔が全内部細孔の 50% 以上を占める請求項 1 に記載の排ガス浄化フィルタ。 10

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の排ガス浄化フィルタの前記フィルタ隔壁に触媒金属を担持した触媒層をもつことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】

排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、該流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、該流入側セルと該流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、該フィルタ隔壁に形成された触媒層とを含み、

該フィルタ隔壁の内部細孔のうち孔径が所定値より大きい大細孔に偏って該触媒層が形成されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。 20

【請求項 5】

排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、該流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、該流入側セルと該流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、よりなる複数のセルを含む排ガス浄化フィルタの該フィルタ隔壁の内部細孔のうち孔径が所定値以下の小細孔に偏って可燃性物質を充填し充填排ガス浄化フィルタとする充填工程と、該充填排ガス浄化フィルタの該フィルタ隔壁に少なくとも多孔質酸化物と貴金属とを含む触媒層を形成する触媒層形成工程と、該フィルタ隔壁の細孔に充填されている該可燃性物質を焼失させる焼失工程と、を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 6】

前記充填工程では、孔径が前記所定値より大きい大細孔に充填された前記可燃性物質を物理的に除去する除去工程を行う請求項 5 に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。 30

【請求項 7】

前記可燃性物質は平均粒径が前記所定値以下の可燃性粉末である請求項 5 に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ディーゼルエンジンからの排ガスなど、パティキュレートを含む排ガスを浄化する排ガス浄化フィルタと、排ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。 40

【0002】**【従来の技術】**

ガソリンエンジンについては、排ガスの厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩とにより、排ガス中の有害成分は確実に減少されてきている。しかし、ディーゼルエンジンについては、有害成分がパティキュレート（粒子状物質：炭素微粒子、サルフェート等の硫黄系微粒子、高分子量炭化水素微粒子等、以下 PM という）として排出されるという特異な事情から、規制も技術の進歩もガソリンエンジンに比べて遅れている。

【0003】

現在までに開発されているディーゼルエンジン用排ガス浄化装置としては、大きく分けてトラップ型の排ガス浄化フィルタ（ウォールフロー）と、オープン型の排ガス浄化装置（ 50

ストレートフロー）とが知られている。このうちトラップ型の排ガス浄化フィルタとしては、セラミック製の目封じタイプのハニカム体（ディーゼルPMフィルタ（以下DPFという））が知られている。このDPFは、セラミック排ガス浄化フィルタのセルの開口部の両端を例えば交互に市松状に目封じしてなるものであり、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画するフィルタ隔壁とよりなり、フィルタ隔壁の細孔で排ガスを濾過してPMを捕集することで排出を抑制するものである。

【0004】

しかしDPFでは、PMの堆積によって圧損が上昇するため、何らかの手段で堆積したPMを定期的に除去して再生する必要がある。そこで従来は、圧損が上昇した場合にバーナあるいは電気ヒータ等で堆積したPMを燃焼させることでDPFを再生することが行われている。しかしながらこの場合には、PMの堆積量が多いほど燃焼時の温度が上昇し、それによる熱応力でDPFが破損する場合もある。

【0005】

そこで近年では、DPFのフィルタ隔壁の表面にアルミナなどからコート層を形成し、そのコート層に白金（Pt）などの触媒金属を担持した触媒層をもつ連続再生式DPFが開発されている。この連続再生式DPFによれば、捕集されたPMが触媒金属の触媒反応によって酸化燃焼するため、捕集と同時にあるいは捕集に連続して燃焼させることでDPFを再生することができる。そして触媒反応は比較的低温で生じること、及び捕集量が少ないうちに燃焼できることから、DPFに作用する熱応力が小さく破損が防止されるという利点がある。

【0006】

このような連続再生式DPFとして、例えば特開平09-220423号公報には、フィルタ隔壁の気孔率が40～65%で、平均孔径が5～35 μ mであり、触媒層を構成する多孔質酸化物はフィルタ隔壁の平均孔径より小さい粒径のものが90重量%以上を占めている構成のものが開示されている。このような高比表面積の多孔質酸化物をコートすることにより、フィルタ隔壁の表面だけでなく細孔の内表面にまで触媒層を形成することができる。またコート量を一定とすれば触媒層の厚さを薄くすることができるので、圧損の増大を抑制することができる。

【0007】

また特開平06-159037号公報には、上記触媒層にさらにNO_x吸蔵材を担持した連続再生式DPFが記載されている。このようにすればNO_x吸蔵材にNO_xを吸蔵することができ、軽油などの還元剤を噴霧することで吸蔵されたNO_xを還元して浄化することが可能となる。

【0008】

【特許文献1】特開平09-220423号

【特許文献2】特開平06-159037号

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところが従来のDPFにおいては、排ガス中にPMが多量に含まれると堆積するPM量が急増して排気圧損が上昇し、これを抑制しようとしてフィルタ隔壁の気孔率を高めるとフィルタ隔壁をすり抜けるPMが増加してPMの捕集率が低下する。つまり排気圧損とPMの捕集率とは背反事象の関係にあるため、気孔率の制御のみでは両方を満足させることが困難であった。

【0010】

また、フィルタ隔壁の細孔の内表面にも触媒層を形成した連続再生式DPFにおいては、フィルタ隔壁の細孔が触媒層によって閉塞し、その結果、排気圧損の増大、PM酸化能の低下などの不具合が生じている。そして細孔が閉塞されない程度に触媒層のコート量を抑制すると、浄化性能が低下するとともに、担持密度が高くなるために高温耐久時に白金などが粒成長して活性が低下するという問題がある。

【0011】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、排気圧損を小さくするとともにPMの捕集率が高いDPFを提供することを一つの目的とする。また本発明のもう一つの目的は、十分な量の触媒層を形成するとともに、圧損の増大を抑制することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化フィルタの特徴は、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、よりなる排ガス浄化フィルタであって、フィルタ隔壁の細孔が表面に開口した表面空孔のうち、孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔の合計開口面積が全表面空孔の合計開口面積の50%以上を占めることにある。 10

【0013】

上記排ガス浄化フィルタにおいて、フィルタ隔壁の内部細孔のうち、孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の内部細孔が全内部細孔の50%以上を占めることが望ましい。

【0014】

そして本発明の一つの排ガス浄化用触媒の特徴は、上記した本発明の排ガス浄化フィルタのフィルタ隔壁に触媒金属を担持した触媒層をもつことにある。

【0015】

また上記課題を解決する本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒の特徴は、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、フィルタ隔壁に形成された触媒層とを含み、フィルタ隔壁の細孔のうち孔径が所定値より大きい大細孔に偏って触媒層が形成されていることにある。 20

【0016】

そして上記排ガス浄化用触媒を製造できる本発明の製造方法の特徴は、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、よりなる複数のセルを含む排ガス浄化フィルタのフィルタ隔壁の細孔のうち孔径が所定値以下の小細孔に偏って可燃性物質を充填し充填排ガス浄化フィルタとする充填工程と、充填排ガス浄化フィルタのフィルタ隔壁に少なくとも多孔質酸化物と貴金属とを含む触媒層を形成する触媒層形成工程と、フィルタ隔壁の細孔に充填されている可燃性物質を焼失させる焼失工程と、を含むことにある。 30

【0017】

上記製造方法において、充填工程では、孔径が前記所定値より大きい大細孔に充填された可燃性物質を物理的に除去する除去工程を行うことが望ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】

フィルタ隔壁には、フィルタ隔壁の細孔が表面に開口した表面空孔が存在し、表面空孔がフィルタ隔壁の内部細孔に連通している。そして表面空孔の孔径より大きなPMはフィルタ隔壁の表面に捕集され、表面空孔の孔径より小さなPMは表面空孔から内部細孔に進入して内部細孔に捕集される。ここで、表面空孔の孔径が大きすぎると、フィルタ隔壁の表面に捕集されるPM量が少なくなるためPMの捕集率が低くなる。また表面空孔の孔径が小さすぎると、フィルタ隔壁の表面に捕集されたPMによって表面空孔が塞がれるために、排気圧損が上昇する。 40

【0019】

そこで本発明の排ガス浄化フィルタでは、フィルタ隔壁の細孔が表面に開口した表面空孔のうち、孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔の合計開口面積が全表面空孔の合計開口面積の50%以上を占めている。これによりフィルタ隔壁の表面に開口する表面空孔の分布が最適となり、排気圧損の上昇を抑制しつつPMの捕集率を高めることが可能となる。孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔が全表面空孔の50%未満であると、PMの捕集率と排気圧損のい 50

ずれか一方又は両方に不具合が生じるようになる。

【0020】

フィルタ隔壁の全表面積に対する表面空孔の合計開口面積の割合（表面開口率）は、25～35%の範囲とすることが好ましい。表面開口率が25%より小さいと排気圧損が上昇し、表面開口率が35%より大きくなるとフィルタ隔壁をすり抜けるPM量が多くPMの捕集率が低下する。

【0021】

本発明の排ガス浄化フィルタにおいて、フィルタ隔壁の内部細孔のうち、孔径が20～40 μ mの内部細孔が全内部細孔の50%以上を占めることが望ましい。孔径が20～40 μ mの内部細孔が全内部細孔の50%未満では、孔径が40 μ mを超える大細孔が多くなるとフィルタ隔壁をすり抜けるPM量が多くPMの捕集率が低下し、孔径が20 μ m未満の小細孔が多くなると圧損が増大する。

【0022】

またフィルタ隔壁の体積に対する内部細孔の合計容積の割合（気孔率）は、60～65%の範囲とすることが好ましい。気孔率が60%より小さいと排気圧損が上昇し、気孔率が65%より大きくなるとフィルタ隔壁をすり抜けるPM量が多くPMの捕集率が低下する。

【0023】

フィルタ隔壁の内部細孔の孔径とその割合は、水銀ポロシメータなどによる圧入測定法で測定することができるが、表面空孔の孔径とその割合は、顕微鏡などによる直接観察法で求めることが望ましい。圧入測定法では表面空孔についての測定が困難である。

【0024】

本発明の一つの排ガス浄化用触媒では、本発明の排ガス浄化フィルタのフィルタ隔壁に触媒金属を担持した触媒層が形成されている。フィルタ隔壁の表面には孔径が40 μ m以下の表面空孔が多く孔径が40 μ mを超える大孔が少ないので、PMは先ずフィルタ隔壁の表面全体に分散する。そして孔径が40 μ m以下の表面空孔から内部細孔に進入し、触媒層と接触して触媒金属によって燃焼する。これによりPMの堆積が抑制され、排気圧損の上昇も防止される。

【0025】

そして孔径が20～40 μ mの内部細孔が全内部細孔の50%以上を占めていれば、PMの捕集率が高まるため、すり抜け及び細孔の閉塞が抑制されながらPMは順次燃焼除去される。

【0026】

フィルタ隔壁に触媒層を形成するには、アルミナなどの担体粉末のスラリーをウォッシュコートし、それを焼成した後にPtなどを担持する方法が採用される。そして特開平9-220423号公報に記載されているように、フィルタ隔壁の平均孔径より小さい粒径のものが90重量%以上を占めるような担体粉末をコートすることにより、フィルタ隔壁の表面だけでなく内部細孔の内表面にまで触媒層を形成することができる。またコート量を一定とすれば触媒層の厚さを薄くすることができるので、圧損の増大を抑制することができる。

【0027】

ところが担体粉末は、粒径が細かいために孔径の大小問わず内部細孔内に侵入し、孔径の小さな小細孔から順次詰まっていく。そのままではフィルタ隔壁に開口する表面空孔の開口面積が小さくなり圧損が上昇してしまう。そこでスラリーをコートした後に、吸引あるいはエアブローによって余分なスラリーを内部細孔から排出させることが行われている。このようにすることで、小細孔からスラリーを除去することが困難であっても、孔径の大きな大細孔からはスラリーが排出され、内部細孔の内表面にコート層が形成されるとともに内部は空洞となり表面空孔の開口面積も確保できるため圧損を低くすることができる。

【0028】

連続再生式DPFによるPMの浄化は、内部細孔内に捕集されたPMが触媒層のPtなど

10

20

30

40

50

と接触することで酸化浄化される原理によって行われる。しかし上記したように内部細孔の大部分が孔径の大きな大細孔である場合には、PMは大細孔を通過することとなるために、その内表面に形成されている触媒層との衝突頻度が低い。そのためフィルタ隔壁をすり抜けるPMが多くなり、PMの浄化性能が低くなってしまう。

【0029】

一方、コート量を少なくして小細孔の閉塞を抑制し小細孔をPMの捕集場とすれば、PMの捕集率が向上しPMの浄化性能が向上する。しかし触媒層の厚さが薄くなるために、白金などの担持量を同等とすると担持密度が高くなりすぎ、高温耐久時に粒成長して活性が低下するという不具合がある。

【0030】

そこで本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒では、フィルタ隔壁の内部細孔のうち、孔径が所定値より大きい大細孔に偏って触媒層を形成している。PMの捕集に特に寄与するのは孔径が $20 \sim 40 \mu\text{m}$ の内部細孔であるので、所定値としては $40 \mu\text{m}$ 以下の値が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下の値を採用することが特に好ましい。例えば所定値を $20 \mu\text{m}$ とすれば、孔径が $20 \mu\text{m}$ 以下の小細孔には触媒層が形成されておらず閉塞されていないので、小細孔が排ガスの通路となり初期圧損を低くすることができる。また小細孔にPMが堆積したとしても、孔径が $20 \mu\text{m}$ より大きな大細孔によって圧損を低く維持することができる。そして $20 \mu\text{m}$ より大きな大細孔には触媒層が形成されているので、その大細孔に捕集されたPMは触媒層と接触して効率よく燃焼浄化される。

【0031】

本発明の排ガス浄化用触媒を製造するには、先ず排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画するフィルタ隔壁と、よりなる複数のセルを含む排ガス浄化フィルタを用意する。従来のDPFをそのまま用いてもよいし、場合によっては、両端で目詰めされていないストレートセルを含む排ガス浄化フィルタを用いてもよい。

【0032】

次に、排ガス浄化フィルタのフィルタ隔壁の内部細孔のうち、孔径が所定値以下の小細孔に偏って可燃性物質を充填する。可燃性物質としては、カーボン粉末、セルロース粉末、澱粉、樹脂粉末などの固体有機物粉末、あるいは界面活性剤、液状樹脂、アクリルオリゴマー、有機可塑剤、有機物を有機溶媒に溶解した有機溶液などの液状有機物を用いることができる。可燃性物質として固体有機物粉末を用いる場合は、平均粒径が前記所定値以下の粉末を用いることによって孔径が所定値以下の小細孔に偏って充填することができる。

【0033】

また可燃性物質として液状有機物を用いる場合は、液状有機物はほぼ全ての内部細孔に充填されるが、孔径が小さな細孔では表面張力によって充填状態が維持され、孔径が大きな細孔からは流出しやすいので、孔径が所定値以下の小細孔に偏って充填することができる。

【0034】

なお充填工程では、充填された可燃性物質を物理的に除去する除去工程を行うことが望ましい。例えば吸引あるいはエアブローを行うことで、孔径が所定値より大きい大細孔に充填されている可燃性物質をより確実に除去することができる。また充填排ガス浄化フィルタを振動させて流出を促進させたり、回転させて遠心力によって除去することもできる。

【0035】

孔径が所定値以下の小細孔に可燃性物質が偏って充填された充填排ガス浄化フィルタは、続いて触媒層形成工程において触媒層が形成される。この触媒層は、多孔質酸化物に触媒金属を担持してなるものであり、多孔質酸化物としては Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 などの酸化物あるいはこれらの複数種からなる複合酸化物を用いることができる。

【0036】

この触媒層は、フィルタ隔壁の表面ばかりでなく可燃性物質が充填されていない孔径が前

10

20

30

40

50

記所定値を超える大細孔の内表面にも形成される。

【0037】

このフィルタ隔壁に形成されている触媒層は、100～200 g/Lのコート量とするのが望ましい。コート量が100 g/L未満では触媒金属の粒成長による耐久性の低下が避けられず、200 g/Lを超えると圧損が高くなりすぎて実用的ではない。

【0038】

触媒層を形成するには、酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末をアルミナゾルなどのバインダ成分及び水とともにスラリーとし、そのスラリーをフィルタ隔壁に付着させた後に焼成すればよい。スラリーをフィルタ隔壁に付着させるには通常の浸漬法を用いることができるが、エアブローあるいは吸引によって細孔内に入ったスラリーの余分なものを除去することが望ましい。

【0039】

触媒層に担持される触媒金属としては、触媒反応によってPMの酸化を促進するものであれば用いることができるが、少なくともPt、Rh、Pdなどの白金族の貴金属から選ばれた一種あるいは複数種を担持することが好ましい。さらにNO_x吸蔵材を担持することも好ましい。貴金属の担持量は、排ガス浄化フィルタの体積1リットルあたり2～8 gの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストアップとなってしまう。

【0040】

また貴金属を担持するには、貴金属の硝酸塩などを溶解した溶液を用い、吸着担持法、吸水担持法などによって酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末からなるコート層に担持すればよい。また酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末に予め貴金属を担持しておき、その触媒粉末を用いて触媒層を形成することもできる。

【0041】

触媒層に担持できるNO_x吸蔵材としては、K、Na、Cs、Liなどのアルカリ金属、Ba、Ca、Mg、Srなどのアルカリ土類金属、あるいはSc、Y、Pr、Ndなどの希土類元素から選択して用いることができる。中でもNO_x吸蔵能に長けたアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一種を用いることが望ましい。

【0042】

このNO_x吸蔵材の担持量は、排ガス浄化フィルタの体積1リットルあたり0.25～0.45モルの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持すると貴金属を覆って活性が低下するようになる。

【0043】

またNO_x吸蔵材を担持するには、酢酸塩、硝酸塩などを溶解した溶液を用い、吸水担持法などによってコート層に担持すればよい。また酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末に予めNO_x吸蔵材を担持しておき、その粉末を用いて触媒層を形成することもできる。

【0044】

次に、フィルタ隔壁の内部細孔に充填されている可燃性物質を焼失させる焼失工程を行う。可燃性物質が焼失することで、触媒層が形成されていない孔径が前記所定値以下の小細孔が空洞となって開口し、使用時に排ガス通路として機能するので圧損の増大を抑制することができる。この焼失工程は、コートされたスラリーの焼成と同時に行ってもよいし、スラリーの焼成とは別に行ってもよい。

【0045】

なお可燃性物質として金属イオンを含むものを用いれば、焼失後にもフィルタ隔壁に金属が残留し、それが触媒として作用する場合もある。

【0046】

【実施例】

以下、試験例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0047】

(試験例)

フィルタ隔壁の細孔分布が異なるコーディエライト製DPF基材(2L)を複数種類用意し、そのフィルタ隔壁の表面空孔分布と内部細孔分布をそれぞれ測定した。表面空孔分布は顕微鏡写真の画像解析によって測定し、内部細孔分布は水銀ポロシメータによって測定した。

【0048】

次に、平均粒径 $1\sim 3\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を主とするスラリーを各DPF基材にウォッシュコートし、余分なスラリーを吸引除去した。次いで 110°C で乾燥後 450°C で焼成してコート層を形成した。コート層は各DPF基材1リットルあたり 150g 形成された。その後所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量をコート層に含浸させ、 120°C で1時間乾燥後 500°C で1時間焼成して、コート層にPtを担持し触媒層を形成した。Ptの担持量は各DPF基材1リットルあたり 2g である。

【0049】

得られた複数の排ガス浄化用触媒をそれぞれケース内に詰め、触媒コンバータ化した。これらをそれぞれエンジンベンチにて2L直噴ディーゼルエンジンの排気系に取付け、 $2000\text{rpm}\times 30\text{Nm}$ で運転した時の、3時間後の排気圧損とPM捕集率をそれぞれ測定した。なおPM捕集率は、入りガス中のPM量と出ガス中のPM量の比率から算出した。そして表面空孔分布又は内部細孔分布に応じて測定値を整理し、結果を図1～図10に示す。

【0050】

まず表面空孔の割合と排気圧損との関係について見ると、図1及び図2から、フィルタ隔壁の表面空孔のうち、孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔の割合と圧損との間には負の相関関係があり、孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔の割合が高くなるほど圧損が低くなって、孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔が50%以上であれば圧損は 15kPa 以下となると考えられる。一方、孔径が $40\mu\text{m}$ を超える表面空孔の割合と圧損との間には、相関関係は認められない。

【0051】

また表面空孔の割合とPM捕集率との関係について見ると、図3及び図4から、フィルタ隔壁の表面空孔のうち、孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔の割合とPM捕集率との間には正の相関関係があり、孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔の割合が高くなるほどPM捕集率が高くなり、孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔が50%以上であればPM捕集率はほぼ100%になると認められる。一方、孔径が $40\mu\text{m}$ を超える表面空孔の割合と圧損との間には相関関係は認められない。

【0052】

したがって孔径が $40\mu\text{m}$ 以下の表面空孔の合計開口面積が全表面空孔の合計開口面積の50%以上を占めるようにすれば、圧損は 15kPa 以下と低く、PM捕集率はほぼ100%となることが明らかである。

【0053】

次に内部細孔の割合と排気圧損との関係について見ると、図5～図7より、フィルタ隔壁の内部細孔のうち、孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の内部細孔の割合と圧損との間には負の相関関係があり、孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の内部細孔の割合が50%以上であれば圧損を数 kPa と小さくすることができる。しかし孔径が $20\mu\text{m}$ 未満の内部細孔の割合と圧損との間には正の相関関係が認められ、孔径が $20\mu\text{m}$ 未満の内部細孔を多くするほど圧損が増大してしまう。一方、孔径が $40\mu\text{m}$ を超える内部細孔の割合と圧損との間には相関関係は認められない。

【0054】

また内部細孔の割合とPM捕集率との関係について見ると、図8～図10より、フィルタ隔壁の内部細孔のうち、孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の内部細孔の割合とPM捕集率との間には正の相関関係があり、孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の内部細孔の割合が50%以上であればPM捕集率をほぼ100%とすることができる。しかし孔径が $20\mu\text{m}$ 未満又は $40\mu\text{m}$ を超える内部細孔の割合とPM捕集率との間には負の相関関係が認められ、孔径が $20\mu\text{m}$

未満又は $40\mu\text{m}$ を超える内部細孔を多くするほどPM捕集率が低下してしまう。

【0055】

したがって孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の内部細孔が全内部細孔の50%以上を占めるようにすれば、圧損は数 kPa 以下と低く、PM捕集率はほぼ100%とすることができる。

【0056】

なお図1～図10のデータから、表面空孔分布又は内部細孔の分布が圧損又はPM捕集率に影響を及ぼす度合い（寄与率）を計算し、結果を図11に示す。なお計算方法は、多変量解析手法の重回帰分析に従った。

【0057】

図11より、表面空孔の分布の方が圧損及びPM捕集率に及ぼす影響が大きく、特にPM捕集率には表面空孔の分布が大きく寄与していることがわかる。

【0058】

（実施例1）

2リットルのコーディエライト製DPF基材を用意し、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のカーボン粉末が 1g/hr の流量で流れている大気雰囲気中に配置して1時間処理した。カーボンを含む空気は流入側セルに流入し、フィルタ隔壁を通過して流出側セルから流出するので、その間にカーボン粉末がフィルタ隔壁の細孔内に捕集される。

【0059】

図12に示すように、カーボン粉末2の平均粒径は $10\mu\text{m}$ であるので、フィルタ隔壁1の孔径が $10\mu\text{m}$ を超える細孔10はすり抜けやすく、孔径が $10\mu\text{m}$ 以下の細孔11には徐々に堆積してその細孔11を充填する。

【0060】

次に、平均粒径 $1\sim 3\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を主とするスラリーをウォッシュコートし、余分なスラリーを吸引除去した。図13に示すように、スラリー3はフィルタ隔壁1の孔径が $10\mu\text{m}$ 以下の細孔11には入らず、カーボン粉末2が充填されていない孔径が $10\mu\text{m}$ を超える細孔10の内表面には付着している。

【0061】

次いで 110°C で乾燥後 450°C で焼成してコート層4を形成した。コート層4は基材1リットルあたり 150g 形成された。またこの際に、細孔11に充填されていたカーボン粉末2が焼失し、図14に示すようにフィルタ隔壁1の孔径が $10\mu\text{m}$ 以下の細孔11にはコート層4が形成されず、孔径が $10\mu\text{m}$ を超える細孔10の表面に偏ってコート層4が形成される。

【0062】

次いで所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、 120°C で1時間乾燥後 500°C で1時間焼成して、コート層にPtを担持し触媒層を形成した。Ptの担持量は基材1リットルあたり 2g である。

【0063】

上記のようにして得られた本実施例の排ガス浄化用触媒では、図14に示すように孔径が $10\mu\text{m}$ より大きい細孔10に偏ってコート層4が形成され、孔径が $10\mu\text{m}$ 以下の細孔11にはコート層4が形成されず閉塞が防止されている。したがって細孔10及び細孔11ともに排ガスが通過可能であり、初期圧損が低い。また細孔11にPMが堆積したとしても、孔径が $10\mu\text{m}$ より大きい細孔10によって開口面積が確保でき、圧損の増大が防止されている。

【0064】

そしてコート量を多くしても、孔径が $10\mu\text{m}$ 以下の細孔11が閉塞されることがないので初期圧損の増大を抑制でき、コート層を厚くすることでPtの担持密度が低くなるため高温耐久時の粒成長を抑制することができ耐久性が向上する。

【0065】

（実施例2）

カーボン粉末に代えて、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のアクリル粒子を用いたこと以外は実施例1と

同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。

【0066】

(実施例3)

実施例1と同様のDPFを用意し、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含浸させた。ヘキサデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは、フィルタ隔壁の全ての細孔に含浸するが、孔径が大きな細孔からは流出しやすく、孔径が小さな細孔には表面張力によって充填状態が維持される。

【0067】

その後、実施例1と同様にしてコート層を形成し、細孔内に充填されていたヘキサデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムはその際に焼失したので、孔径が小さな細孔にはコート層が形成されず、孔径が大きな細孔の表面に偏ってコート層が形成された。そして実施例1と同様にPtを担持した。 10

【0068】

(実施例4)

実施例1と同様のDPFを用意し、オクチル酸セリウムの軽油溶液を含浸させ、その後、基材の流出側端面から2KPaの負圧によりエア吸引を2分間行った。オクチル酸セリウムの軽油溶液は、フィルタ隔壁の全ての細孔に含浸するが、エア吸引によって孔径が大きな細孔からは流出しやすく、孔径が小さな細孔には表面張力によって充填状態が維持される。

【0069】

その後、実施例1と同様にしてコート層を形成し、細孔内に充填されていたオクチル酸セリウムの軽油溶液はその際に焼失したので、孔径が小さな細孔にはコート層が形成されず、孔径が大きな細孔の表面に偏ってコート層が形成された。そして実施例1と同様にPtを担持した。 20

【0070】

(比較例1)

実施例1と同様のDPFを用意し、実施例1と同様にコート層を形成し、同様にPtを担持した。本比較例では、ほとんど全ての細孔にスラリーが充填されたため、孔径が10μm以下の細孔が閉塞されている恐れがある。

【0071】

(比較例2)

平均粒径が10μmのカーボン粉末に代えて、平均粒径が50μmのカーボン粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。本比較例では、孔径が50μm以下の細孔には触媒層がほとんど形成されていない。 30

【0072】

(比較例3)

エア吸引を行わなかったこと以外は実施例4と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。本比較例ではエア吸引を行わなかったため、オクチル酸セリウムの軽油溶液はほとんど全部の細孔内に充填され、ほとんど全部の細孔内に触媒層が形成されない。したがって触媒層は大部分がフィルタ隔壁の表面に形成されたと考えられる。 40

【0073】

(比較例4)

実施例1と同様のDPFを用意し、ポリビニルアルコール水溶液（濃度20重量%）を含浸させ、その後水洗した。そして実施例1と同様にコート層を形成し、Ptを担持した。本比較例では、ポリビニルアルコール水溶液はフィルタ隔壁の全ての細孔に充填され、ほとんど全部の細孔内に触媒層が形成されない。したがって触媒層は大部分がフィルタ隔壁の表面に形成されたと考えられる。

【0074】

<試験・評価>

実施例1と比較例1の排ガス浄化用触媒、及び実施例1で用いたDPFのみについて、フ 50

フィルタ隔壁の細孔の容積率を水銀ポロシメーターによって測定した。結果を図15に示す。図15からわかるように、実施例1の触媒では孔径の小さな細孔の細孔容積がDPFと同様に大きい。これは、孔径の小さな細孔が触媒層によって閉塞されなかったことを意味している。

【0075】

それぞれの排ガス浄化用触媒のフィルタ隔壁の内部細孔分布と表面平均細孔開口径（細孔開口部の平均径）をそれぞれ測定し、結果を表1に示す。なお細孔分布は水銀ポロシメーターによって測定し、表面平均細孔開口径はSEM（走査型電子顕微鏡）写真を画像処理することによって測定した。

【0076】

また、それぞれの排ガス浄化用触媒をケース内に詰め、触媒コンバータ化した。これらをそれぞれエンジンベンチにて2L直噴ディーゼルエンジンの排気系に取付け、2000rpm×30Nmで運転した時の、3時間後の圧力損失とPM除去率を測定した。結果を表1に示す。なおPM除去率は、排ガス浄化用触媒の重量増加分を測定し、それをエンジンから排出された総PM量から減じた残りを除去されたPMとし、その総PM量に対する割合を算出した。

【0077】

【表1】

		20-40 μ m 細孔割合 (%)	表明平均細孔開口 径 (μ m)	圧 損 (kPa)	PM除去率 (%)
実 施 例	1	42.3	31.2	3	85
	2	44.5	29.5	2	89
	3	47.2	24.6	4	98
	4	45	27.4	3	90
比 較 例	1	26.5	48	10	60
	2	15	58	12	70
	3	38	6	50	80
	4	40	5.8	45	83

【0078】

表1より、比較例1, 2の触媒では20~40 μ mの細孔割合が低く、PMの捕集に最適な細孔の多くが触媒層によって閉塞されているため、PM除去率が低くなっている。また表面平均細孔開口径は実施例より大きいにも関わらず、圧損は実施例より大きい。これは20~40 μ mの細孔割合が低いこと、つまり孔径が小さな細孔が触媒層によって閉塞されていることに起因している。

【0079】

また比較例3, 4の触媒では、20~40 μ mの細孔割合が比較的高いため、PM除去率が比較例1, 2に比べて高い。しかし表面平均細孔開口径がきわめて小さく、そのため圧損がきわめて大きくなっている。これは、コート層形成時にほとんどの細孔が可燃性物質によって閉塞されているために、コート層が細孔を覆うように形成されたものと考えられる。

【0080】

しかし各実施例の排ガス浄化用触媒では、高いPM除去率と低い圧損とが両立し、これは20~40 μ mの内部細孔の割合が高く、かつ表面平均細孔開口径も十分に大きいことに起因していることが明らかである。20~40 μ mの内部細孔の割合は35%以上が好ましく、40%以上が特に好ましい。また、表面平均細孔開口径は10~60 μ mが好ましく、20~40 μ mが特に好ましい。

【0081】

【発明の効果】

すなわち本発明の排ガス浄化フィルタによれば、圧損を低くできるとともにPM捕集率を高くすることができ、背反事象を両立させることができる。そしてこの排ガス浄化フィルタに触媒層を形成した本発明の排ガス浄化用触媒によれば、高効率で捕集されるPMを順次燃焼浄化することができ、圧損の増大もない。

【0082】

また本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒によれば、十分な量の触媒層を形成しても圧損の増大が抑制されている。したがって触媒金属の担持密度を低くすることができ、粒成長の抑制により耐久性が向上する。

【0083】

そして本発明の製造方法によれば、所定値より大きい大細孔に偏って触媒層を確実に形成することができ、本発明の排ガス浄化用触媒を容易にかつ安定して製造することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 40 μm 以下の表面空孔の割合と圧損の関係を示すグラフである。

【図2】 40 μm 超の表面空孔の割合と圧損の関係を示すグラフである。

【図3】 40 μm 以下の表面空孔の割合とPM捕集率の関係を示すグラフである。

【図4】 40 μm 超の表面空孔の割合とPM捕集率の関係を示すグラフである。

【図5】 20～40 μm の内部細孔の割合と圧損の関係を示すグラフである。

【図6】 20 μm 未満の内部細孔の割合と圧損の関係を示すグラフである。

20

【図7】 40 μm 超の内部細孔の割合と圧損の関係を示すグラフである。

【図8】 20～40 μm の内部細孔の割合とPM捕集率の関係を示すグラフである。

【図9】 20 μm 未満の内部細孔の割合とPM捕集率の関係を示すグラフである。

【図10】 40 μm 超の内部細孔の割合とPM捕集率の関係を示すグラフである。

【図11】 表面空孔分布と内部細孔分布が圧損とPM捕集率に影響する寄与率を示すグラフである。

【図12】 本発明の一実施例における充填工程後のフィルタ隔壁の模式的断面図である。

【図13】 本発明の一実施例におけるスラリー含浸後のフィルタ隔壁の模式的断面図である。

【図14】 本発明の一実施例における焼失工程後のフィルタ隔壁の模式的断面図である。

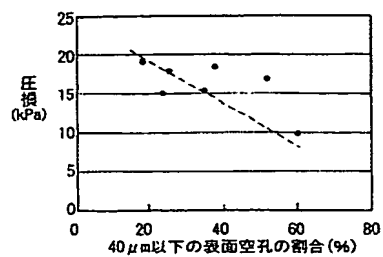
30

【図15】 孔径と細孔の容積率との関係を示すグラフである。

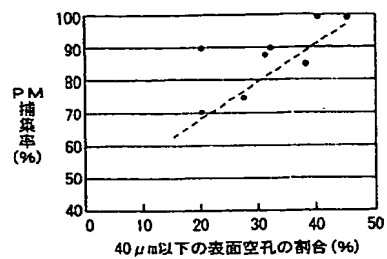
【符号の説明】

1：フィルタ隔壁 2：カーボン粉末 3：スラリー 4：コート層
10：孔径が10 μm を超える細孔 11：孔径が10 μm 以下の細孔

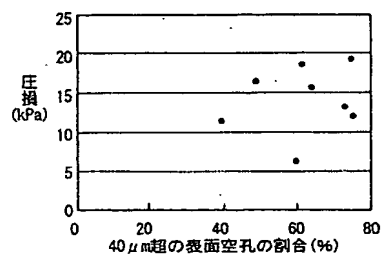
【図 1】



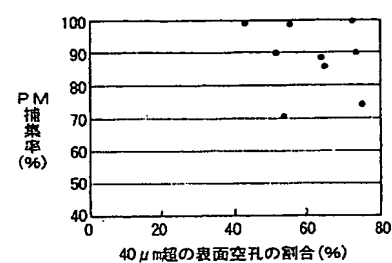
【図 3】



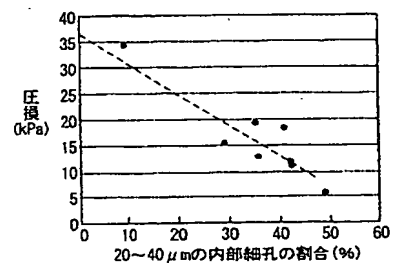
【図 2】



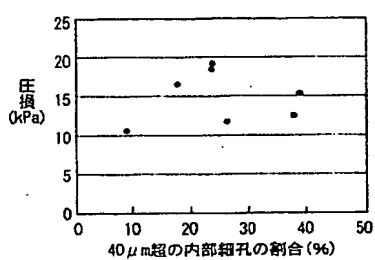
【図 4】



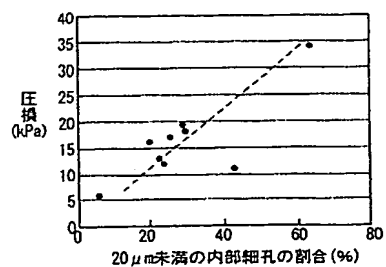
【図 5】



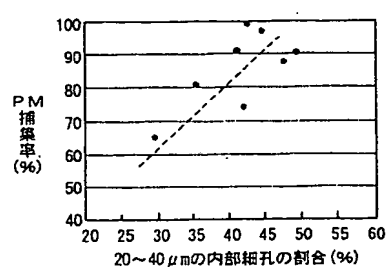
【図 7】



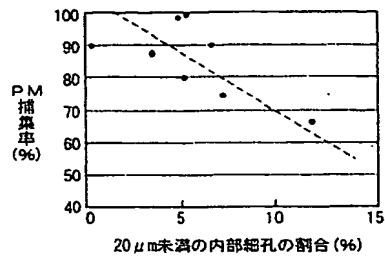
【図 6】



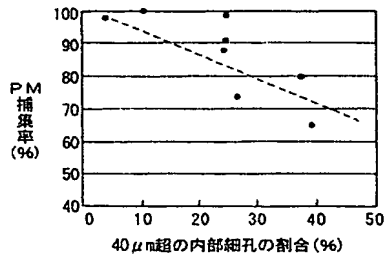
【図 8】



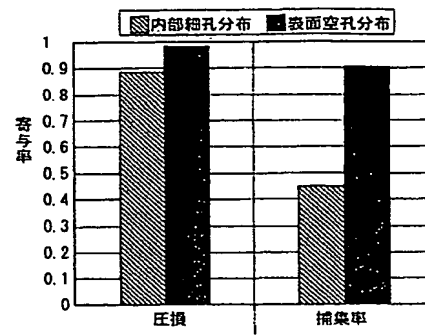
【図 9】



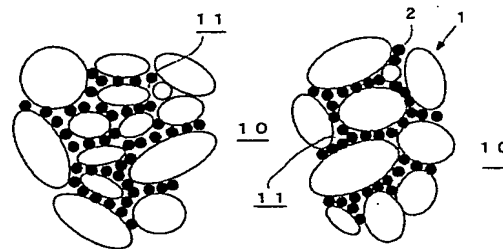
【図 10】



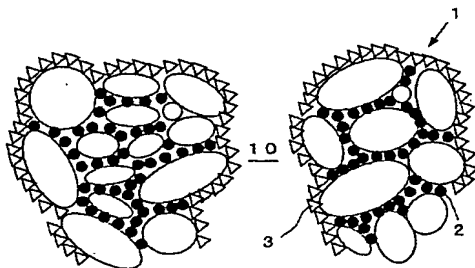
【図 11】



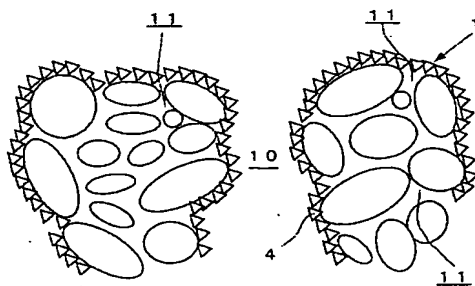
【図 12】



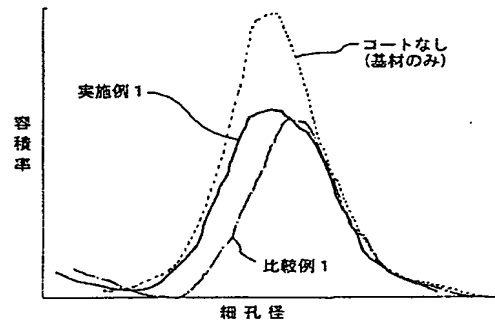
【図 13】



【図 14】



【図 15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 0 1 J	35/04	B 0 1 J	35/04	3 0 1 E
B 0 1 J	37/00	B 0 1 J	37/00	K
// B 0 1 D	46/42	B 0 1 D	53/36	1 0 4 B
		B 0 1 D	46/42	B

F ターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 BC12 BD01 CB04 CB06 CB09
 4D048 AA14 AB01 BA03X BA10X BA30X BA41X BB02 BB14 BB16 BB17
 4D058 JA01 JB06 JB29 KA11 MA44 SA08 TA06
 4G069 AA03 AA08 AA12 BA01B BA08C BA13A BA13B BA21C BA22C BB02A
 BB02B BC75A BC75B BE09C BE22C CA02 CA03 CA07 CA18 EA18
 EA19 EA27 EC17X EC17Y EC18X EC18Y EC19 FA01 FA02 FB35
 FB36 FC03